

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-288916
(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.CI. H01M 8/02
C08J 5/22
H01M 8/10
// C08L101:02

(21)Application number : 2002-089930 (71)Applicant : KANEKAFUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 27.03.2002 (72)Inventor : KUROMATSU HIDETOSHI
MINAMIMURA KIYOKUKI

(54) DIRECT METHANOL FUEL CELL MEMBRANE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a direct methanol fuel cell membrane hardly permeating alcohol such as methanol in addition to characteristics of the fuel cell membrane represented by proton conductivity.

SOLUTION: This direct alcohol fuel cell membrane is made from an aromatic polymer compound into which proton conductive substituent groups are introduced and/or an aromatic polymer compound to which proton conductive substances are mixed, and is preferable to have a hydrolysis resistance in boiling water of 0.5 hours or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-288916
(P2003-288916A)

(43)公開日 平成15年10月10日 (2003.10.10)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 8/02
C 0 8 J 5/22
H 0 1 M 8/10
// C 0 8 L 101:02

識別記号
1 0 1
C E Z

F I
H 0 1 M 8/02
C 0 8 J 5/22
H 0 1 M 8/10
C 0 8 L 101:02

テ-マコ-ト^{*}(参考)
P 4 F 0 7 1
1 0 1 5 H 0 2 6
C E Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2002-89930(P2002-89930)

(22)出願日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 黒松 秀寿
大阪府摂津市鳥飼西5-5-35-501

(72)発明者 南村 清之
京都府長岡京市久貝1-1-15
F ターム(参考) 4F071 AA41 AA51 AA58 AA61 AA62
AA63 AA64 AA69 AB23 AB25
AE22 AH15 FA05 FC01
5H026 AA08 BB10 CX05 EE18 HH04
HH05 HH08 HH10

(54)【発明の名称】 直接アルコール形燃料電池膜およびその製法

(57)【要約】

【課題】プロトン伝導度に代表される燃料電池用膜の特性に加え、メタノールなどのアルコール燃料が透過しにくい、直接アルコール形燃料電池膜を提供する

【解決手段】プロトン伝導性置換基が導入された芳香族高分子化合物及び／又は、プロトン伝導性物質が混合された芳香族高分子化合物から得られる直接アルコール形燃料電池膜であって、好ましくは膜における煮沸水中での耐加水分解性が0.5時間以上である直接アルコール形燃料電池膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】プロトン伝導性置換基が導入された芳香族高分子化合物及び／又はプロトン伝導性物質が混合された芳香族高分子化合物から得られる直接アルコール形燃料電池膜。

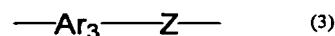
【請求項2】膜における煮沸水中での耐加水分解性が0.5時間以上である請求項1記載の直接アルコール形燃料電池膜。

【請求項3】膜における25°Cでのメタノール透過係数が、 $9 \times 10^{-12} \text{ k m o l} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 以下である請求項1記載の直接アルコール形燃料電池膜。

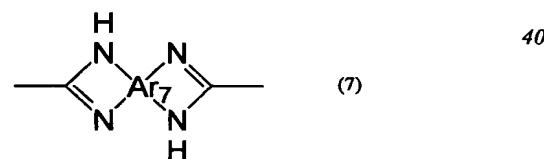
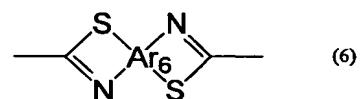
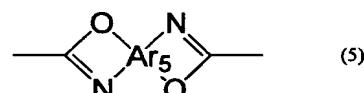
【請求項4】メタノールに対する室温での溶解度が0.01重量%未満である請求項1記載の直接アルコール形燃料電池膜。

【請求項5】芳香族高分子化合物が、下記一般式(1)～(7)の群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位からなる芳香族高分子化合物からなる請求項1～4のいずれかに記載の直接アルコール形燃料電池膜。

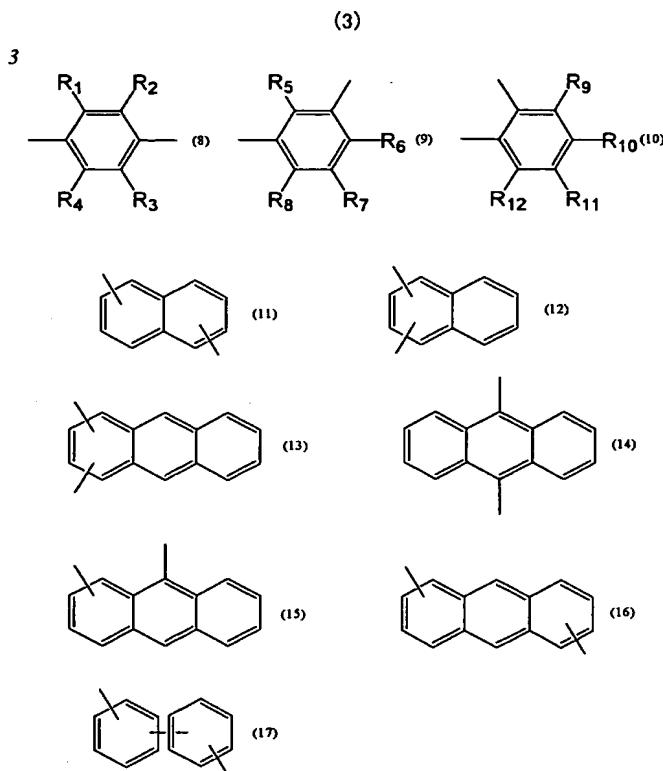
【化1】



30



40



で表される2価の芳香族単位である。Ar₅～Ar₇は、同一または異なる4価の芳香族単位である。X, Y, Zは、それぞれ同一または異なり、-O-, -CO-, -CONH-, -COO-, -S-, -SO-, SO₂-の群から選択される2価の有機基である。R₁～R₁₂は、それぞれ同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基またはフェニル基である。】

【請求項6】芳香族高分子化合物が、下記(A)群から選択される少なくとも1種からなる請求項1～4のいずれかに記載の直接アルコール形燃料電池膜。(A)群：ポリベンゾオキソゾール(PBO)、ポリベンゾチアゾール(PBT)、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、ポリスルホン(PSU)、ポリエーテルスルホン(PE-S)、ポリエーテルエーテルスルホン(PEES)、ポリアリールエーテルスルホン(PAS)、ポリフェニレンスルホン(PPSU)、ポリフェニレンオキシド(PP-O)、ポリフェニレンスルホキシド(PPSO)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPS/SO₂)、ポリバラフェニレン(PPP)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトンケトン(PEKK)

【請求項7】芳香族高分子化合物が、ポリフェニレンスルホキシド(PPSO)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPS/SO₂)からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載の直接アルコール

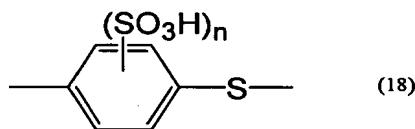
形燃料電池膜。

【請求項8】プロトン伝導性置換基が、スルホン酸基である請求項1記載の直接アルコール形燃料電池膜。

【請求項9】プロトン伝導性物質が、リン酸、硫酸、タングストリン酸からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1記載の直接アルコール形燃料電池膜。

【請求項10】芳香族高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイド(PPS)で、プロトン伝導性置換基がスルホン酸基である、下記一般式(18)で表されるスルホン化ポリフェニレンサルファイドの繰り返し構造単位を有する請求項1～4のいずれかに記載の直接アルコール形燃料電池膜。

【化3】

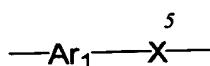


[式中、nは1～4の整数]

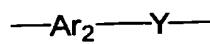
【請求項11】さらに可塑剤を含む請求項1～10のいずれかに記載の直接アルコール形燃料電池膜。

【請求項12】下記一般式(1)～(7)の群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位からなる芳香族高分子化合物、さらに必要に応じて添加された可塑剤からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによって得られるスルホン化芳香族高分子化合物膜からなる直接アルコール形燃料電池膜の製法。

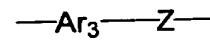
【化4】



(1)



(2)



(3)

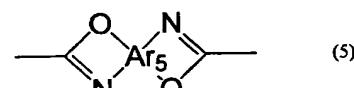


(4)

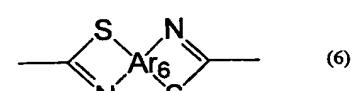
10

* [式中、Ar₁～Ar₄は、それぞれ同一または異なる式
(8)～(17)：

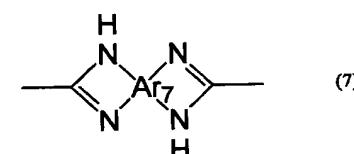
【化5】



(5)

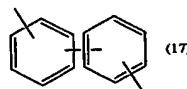
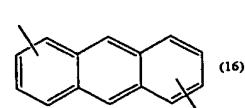
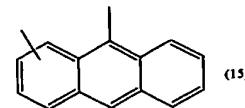
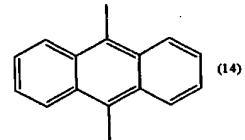
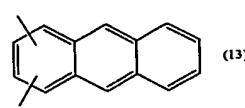
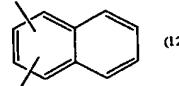
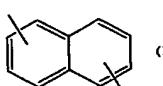
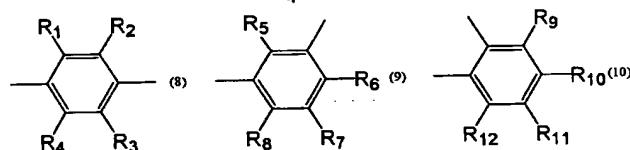


(6)



(7)

20



で表される2価の芳香族単位である。Ar₅～Ar₇は、同一または異なる4価の芳香族単位である。X, Y, Zは、それぞれ同一または異なり、—O—, —CO—, —

CONH—, —COO—, —S—, —SO—, SO₂—の群から選択される2価の有機基である。R₁～R₁₂は、それぞれ同一または異なり、水素原子、ハログン

原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基またはフェニル基である。】

【請求項13】スルホン化剤を溶媒存在下で接触させることからなる請求項12記載の直接アルコール形燃料電池膜の製法。

【請求項14】 γ 線、電子線およびイオンビームからなる群から選択される少なくとも1種の放射線を照射することからなる請求項12～13のいずれかに記載の直接アルコール型燃料電池膜の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体燃料であるアルコール類（主に、メタノール）を燃料に使用する直接アルコール形燃料電池に使用可能な直接アルコール形燃料電池膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題や省エネルギーに対する意識の高まりにより、クリーンなエネルギー源として燃料電池が脚光を浴びている。中でも、電解質にプロトン伝導性高分子膜を使用した固体高分子形燃料電池は、低温作動、小型軽量など、他の燃料電池（リン酸形、固体酸化物形、溶融炭酸塩形）にない特徴を有することから、自動車用途、家庭用コーチェネレーション用途への適用が検討されてきた。

【0003】一方、電子機器の分野においては、携帯電話やノート型パソコンに代表される携帯用電子機器が急速に普及しつつある。現在これらの用途における発電デバイスとしては、ニッケル水素二次電池やリチウムイオン二次電池に代表される二次電池が主流となっているが、未だ充分な連続使用時間を保証する程度までは至っていないこと、今後の高性能化により消費電力がさらに増大すると考えられること、などから高エネルギー密度を有し、小型で長時間の使用が可能な発電デバイスの開発が求められている。それに伴って、理論上、高発電効率、高エネルギー密度の固体高分子形燃料電池の使用が検討されつつある。

【0004】従来、固体高分子形燃料電池に使用されるプロトン伝導性膜としては、ナフィオン（Naftio_n、デュポン社の登録商標。以下同様）に代表されるパーカーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用してきた。固体高分子形燃料電池の中でも、小型軽量化に適しているとされるメタノールなどのアルコール類を燃料に使用した直接アルコール形燃料電池（メタノールを使用する場合には、直接メタノール形燃料電池、以下DMFC）にパーカーフルオロカーボンスルホン酸膜を使用した場合、膜中をプロトンとともに移動する水と一緒にメタノールも膜を透過（クロスオーバー）し、燃料電池の効率を低下させる問題点があった。また、クロスオーバーを抑制するため、燃料として数%程度の低い濃度のメタノール水溶液しか使用することができず、単位重量あるいは単位

体積当たりのエネルギー密度が低くなってしまい、小型携帯機器用途に適用できないなど課題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、プロトン伝導度に優れ、メタノールなどのアルコール燃料が透過しにくい直接アルコール形燃料電池膜を提供することである。

【0006】

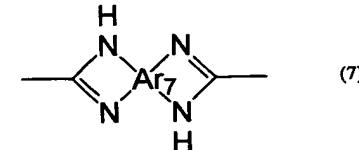
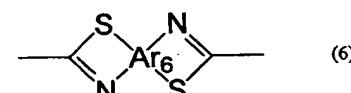
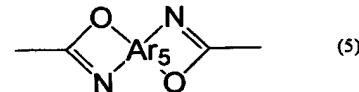
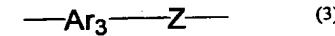
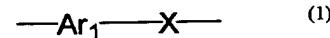
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、プロトン伝導性置換基が導入された芳香族高分子化合物及び／又は、プロトン伝導性物質が混合された芳香族高分子化合物、から得られる直接アルコール形燃料電池膜であり、前記膜における煮沸水中での耐加水分解性が0.5時間以上であるものが好ましい。また、膜における25℃でのメタノール透過係数が、 $9 \times 10^{-12} \text{ kmol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 以下であるものも使用可能である。また、メタノールに対する室温での溶解度が0.01重量%未満であることが好ましい。

【0007】芳香族高分子化合物としては、下記一般式

(1)～(7)の群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位からなる芳香族高分子化合物からなるものが好ましい。

【0008】

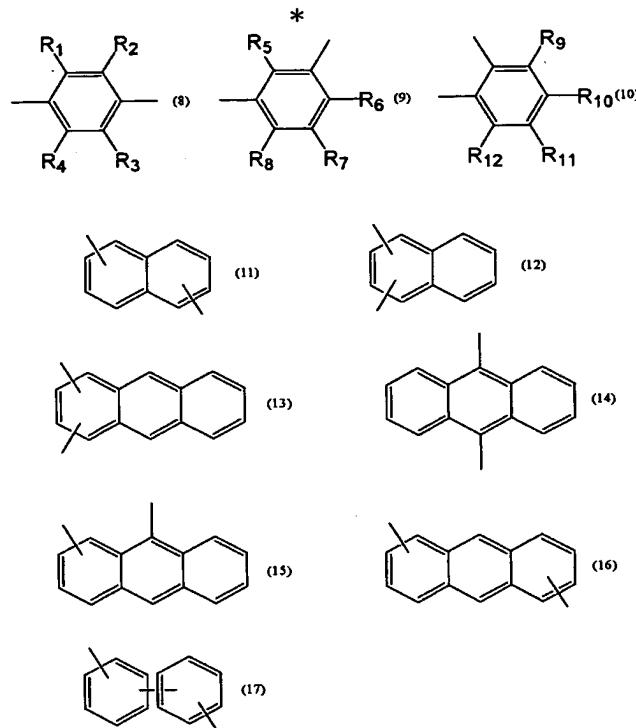
【化6】



50 [式中、Ar₁～Ar₄は、それぞれ同一または異なる式

(8) ~ (17) :

【0009】



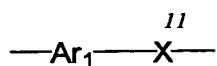
で表される2価の芳香族単位である。A₁₅~A₁₇は、同一または異なる4価の芳香族単位である。X, Y, Zは、それぞれ同一または異なり、-O-, -CO-, -CONH-, -COO-, -S-, -SO-, SO₂-の群から選択される2価の有機基である。R₁~R₁₂は、それぞれ同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基またはフェニル基である。】更に、芳香族高分子化合物は、下記(A)群から選択される少なくとも1種からなるものがより好ましい。(A)群: ポリベンゾオキサゾール(PBO)、ポリベンゾチアゾール(PT)、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、ポリスルホン(PSU)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルエーテルスルホン(PEES)、ポリアリールエーテルスルホン(PAS)、ポリフェニレンスルホン(PPSU)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリフェニレンスルホキシド(PPSO)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPS/SO₂)、ポリパラフェニレン(PPP)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトンケトン(PEKK)上記した芳香族高分子化合物に、さらに可塑剤を含むこともできる。

【0010】一方、本発明の製法は、下記一般式(1)~(7)の群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位からなる芳香族高分子化合物、さらに必要に応じて

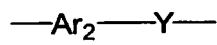
添加された可塑剤からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによって得られるスルホン化芳香族高分子化合物膜からなる直接アルコール形燃料電池膜の製法である。

【0011】

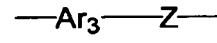
30 【化8】



(1)



(2)



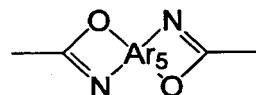
(3)



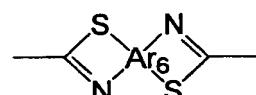
(4)

10

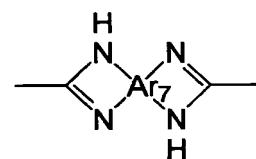
* [式中、Ar₁～Ar₄は、それぞれ同一または異なる式
(8)～(17)：
【0012】
【化9】



(5)

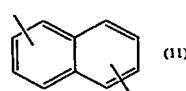
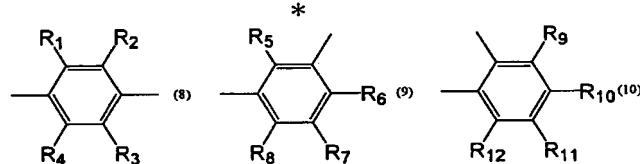


(6)

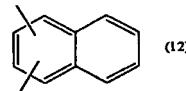


(7)

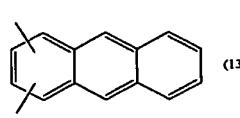
20



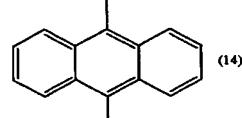
(11)



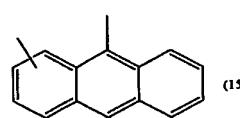
(12)



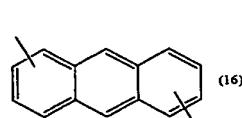
(13)



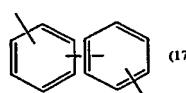
(14)



(15)



(16)



(17)

で表される2価の芳香族単位である。Ar₅～Ar₇は、同一または異なる4価の芳香族単位である。X, Y, Zは、それぞれ同一または異なり、-O-, -CO-, -

CONH-, -COO-, -S-, -SO-, SO₂-の群から選択される2価の有機基である。R₁～R₁₂は、それぞれ同一または異なり、水素原子、ハログン

原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基またはフェニル基である。】更に、 γ 線、電子線およびイオンビームからなる群から選択される少なくとも1種の放射線を照射する、直接アルコール型燃料電池膜の製法もできる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、プロトン伝導性置換基が導入された芳香族高分子化合物及び／又はプロトン伝導性物質が混合された芳香族高分子化合物、から得られる直接アルコール形燃料電池膜である。

【0014】中でも膜における煮沸水中での耐加水分解性が0.5時間以上であるものが好ましい。ここでいう耐加水分解性とは、少なくとも95℃以上の煮沸水中にプロトン伝導性高分子膜を浸漬させた場合に、膜が分解あるいは溶解しないことを示す。

【0015】燃料電池用膜の耐久性は、自動車用途で5000時間以上、家庭用コーチェネレーション用途で40000～100000時間、2次電池代替の小型携帯機器用途で数万時間が求められている。即ち、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、主たる用途として2次電池代替の小型携帯機器を想定しているため、耐加水分解性に関しては、実質的に数万時間が要求される。燃料電池用膜が実用に耐えうる耐久性を有するかどうかは、実使用条件下での作動状況により確認する必要があるが、負荷変動の要因や、触媒や電極を始めとする他材の劣化やマッチングなどによる要因を明確に区別するのは困難である。従って、本発明においては、直接アルコール形燃料電池膜の耐久性の指標として、0.5時間以上の耐加水分解性を設定した。実際の耐久性との相関関係は必ずしも明確ではないが、煮沸水中で0.5時間以上の耐加水分解性を有する膜は、より長期間の試験（例えば、95℃10000時間以上）においても、膜の劣化が観察されないこと、また、小型携帯機器用途の作動想定温度である室温（約25℃）近辺の評価において数千時間で劣化する膜は、煮沸水中で耐加水分解性が0.5時間未満であることが、実験的に明らかになっている。

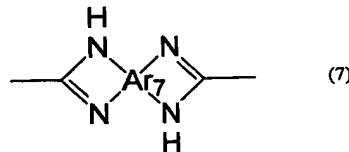
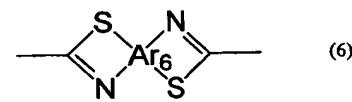
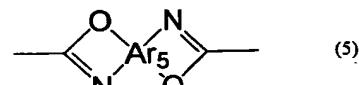
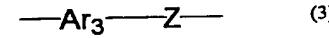
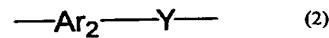
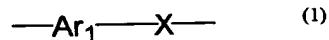
【0016】また、本発明の直接アルコール形燃料電池膜の25℃でのメタノール透過係数は、 $9 \times 10^{-12} \text{ k mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$ 以下であることが好ましい。メタノール透過係数の測定方法は、特に標準化された方法ではなく、任意な方法を選択しても良いが、JIS K 7126で規格されている「プラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法」に準じて、メタノールを気化する装置を付与したり、メタノールを保持できるセルを設置したりして、膜中を透過したメタノール量をガスクロマトグラフで定量するのが好ましい。メタノール透過係数が、前記範囲よりも大きいと、燃料電池としての性能が劣る傾向であり。メタノール透過係

数が、前記範囲であれば、メタノールのクロスオーバーに伴う発電特性の低下が抑制される。また、従来パーフルオロカーボンスルホン酸膜を使用した場合には、2～5%程度であったメタノール水溶液の濃度を高濃度に設定することが可能であって、実使用時における単位重量あるいは単位体積当たりのエネルギー密度を高くすることが可能となり、好ましい。本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、メタノールに対する室温での溶解度が0.01重量%未満であることが好ましい。溶解度がこの範囲よりも高い場合は、メタノールを燃料として使用する直接メタノール形燃料電池などの直接アルコール形燃料電池に使用した場合、膜が燃料であるメタノールに徐々に溶解し、特性の低下や膜破壊が生じる恐れがある。

【0017】本発明における芳香族高分子化合物としては、下記一般式（1）～（7）の群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位からなる芳香族高分子化合物であるのが好ましい。

【0018】

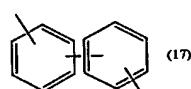
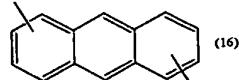
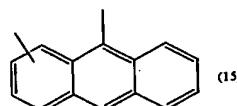
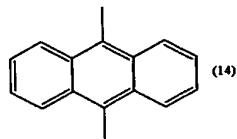
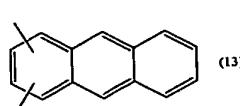
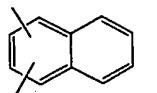
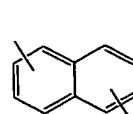
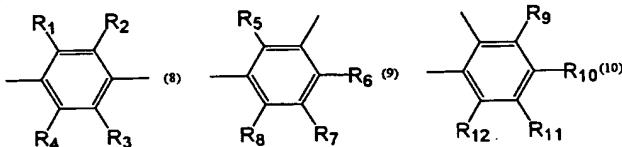
【化10】



【式中、 Ar_1 ～ Ar_4 は、それぞれ同一または異なる式（8）～（17）：

【0019】

【化11】



で表される2価の芳香族単位である。A₁₅～A₁₇は、同一または異なる4価の芳香族単位である。X, Y, Zは、それぞれ同一または異なり、-O-, -CO-, -CONH-, -COO-, -S-, -SO-, SO₂-の群から選択される2価の有機基である。R₁～R₁₂は、それぞれ同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基またはフェニル基である。]より好ましくは、プロトン伝導性置換基と下記(A)群から選択される少なくとも1種の芳香族高分子化合物からなるものである。

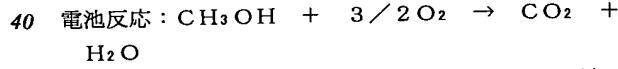
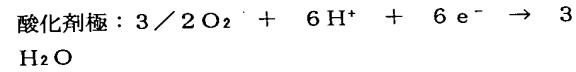
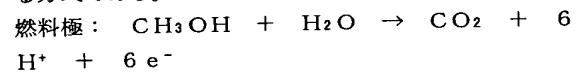
(A)群：ポリベンゾオキサゾール(PBO)、ポリベンゾチアゾール(PBT)、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、ポリスルホン(PSU)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルエーテルスルホン(PEES)、ポリアリールエーテルスルホン(PAS)、ポリフェニレンスルホン(PPSU)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリフェニレンスルホキシド(PPSO)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPS/SO₂)、ポリパラフェニレン(PPP)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEE)、ポリエーテルケトンケトン(PEKK)

これらの芳香族高分子化合物は、単独、あるいは、2種以上の共重合体、あるいは、必要に応じて2種以上を混合したものを使用しても良い。これによって、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、優れたプロトン伝導度、耐加水分解性・耐酸化性に代表される化学的安定

性、メタノールなどのアルコール類の燃料遮断性、酸素・空気などの酸化剤遮断性に優れ、好ましい。

【0020】工業的入手の容易さ、得られる膜の特性、などを考慮すると、本発明で使用される芳香族高分子化合物は、ポリフェニレンスルホキシド(PPSO)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPS/SO₂)からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0021】本発明の直接アルコール形燃料電池とは、メタノールに代表されるアルコール類を直接燃料として使用し、膜に接合された触媒担持ガス拡散電極の触媒上で、プロトンを生成させ、下記に示す式に従って発電する方式である。



使用できる燃料種は、触媒の性能に強く依存し、現行ではメタノールが一般的に使用されている。アルコール類以外の燃料も、触媒の選択・性能によっては、プロトンを生成できるものであれば使用可能である。従って、本発明の直接アルコール形燃料電池は、広義の意味では直接液体形燃料電池、狭義の意味では直接メタノール形燃料電池を意味するものである。

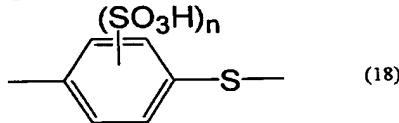
【0022】本発明の直接アルコール形燃料電池膜のプロトン伝導性置換基としては、スルホン酸基、リン酸

基、カルボン酸基、フェノール性水酸基などが例示できるが、直接メタノール形燃料電池膜として有効なプロトン伝導性を発現させるといった点から、スルホン酸基であることが好ましい。

【0023】一方、本発明のプロトン伝導性物質としては、硫酸、リン酸、タンゲスト磷酸など、あるいは前記プロトン伝導性置換基を含有するモノマーあるいは高分子などが例示できるが、直接アルコール形燃料電池膜として有効なプロトン伝導性を発現させるといった点から、硫酸、リン酸、タンゲスト磷酸からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。さらに本発明の直接アルコール形燃料電池膜としては、芳香族高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、プロトン伝導性置換基がスルホン酸基である、下記一般式(18)で表されるスルホン化ポリフェニレンサルファイドの繰り返し構造単位を有するものであることが好ましい。

【0024】

【化12】



[式中、nは1～4の整数]

これによって、直接アルコール形燃料電池膜として必要不可欠な特性である、プロトン伝導度、メタノールに代表されるアルコール遮断性、耐水性・耐加水分解性に代表される化学的安定性、ハンドリング性などの機械的特性に優れる膜が得られる。

【0025】本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、さらに可塑剤を含む前記芳香族高分子化合物からなるのが好ましい。これにより、芳香族高分子化合物が可塑化されて柔軟になり、得られる直接アルコール形燃料電池膜のハンドリング性が著しく改善される傾向を示す。それに伴い、製造工程や発電時に物理的な膜破壊が生じにくくなり、好ましい。

【0026】本発明で使用可能な可塑剤としては、使用する芳香族高分子化合物の種類や混合方法によって異なる。例えば、芳香族高分子化合物と可塑剤を溶融混合する場合には、芳香族高分子化合物の溶融温度よりも高い沸点を有する可塑剤を選択することが好ましい。可塑剤の沸点が芳香族高分子化合物の沸点よりも著しく低い場合には、芳香族高分子化合物と可塑剤の混合物が、所望の混合比とならない傾向を生じる。

【0027】本発明で使用可能な可塑剤としては、トリプチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル系化合物、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル系化合物、オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪族一塩基酸エステル系化合物、アジピン酸ジ-n-ブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸アルキル610、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル等の脂肪族二塩基酸エステル系化合物、ジエチレングリコールペンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート等の二価アルコールエステル系化合物、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリプチル等のオキシ酸エステル系化合物、塩素化パラフィン、塩素化ビフェニル-2-ニトロビフェニル、ジノニルナフタリン、o-トルエンスルホンエチルアミド、p-トルエンスルホンエチルアミド、アビエチン酸メチル、などが例示できる。上記に例示した可塑剤の中でも、高分子化合物との相溶性や難燃性が付与されるといった点から、リン酸エステル系化合物の使用が好ましく、特にトリフェニルホスフェートまたはトリクレジルホスフェートであることが好ましい。

【0028】次に本発明の直接アルコール形燃料電池膜の製法について簡単に説明する。プロトン伝導性置換基が導入された芳香族高分子化合物からなる直接アルコール形燃料電池膜は、下記(1)～(3)の方法によって製造することができる。

【0029】(1) プロトン伝導性置換基を含有するモノマー成分を使用してプロトン伝導性置換基を有する芳香族高分子化合物を重合し、この高分子化合物を任意の溶媒に溶解させて、支持体上に流延塗布して、溶媒を除去し、直接アルコール形燃料電池膜を得る方法。

【0030】(2) 任意の芳香族高分子化合物とプロトン伝導性置換基導入剤(スルホン酸基の場合は、クロロスルホン酸、濃硫酸、発煙硫酸などのスルホン化剤)とを反応させ、プロトン伝導性置換基を有する芳香族高分子化合物を合成し、この高分子化合物を任意の溶媒溶解させて、支持体上に流延塗布して、溶媒を除去し、直接アルコール形燃料電池膜を得る方法。

【0031】(3) 任意の芳香族高分子化合物からなるフィルムを製造した後、このフィルムとプロトン伝導性置換基導入剤(スルホン酸基の場合は、クロロスルホン酸、濃硫酸、発煙硫酸などのスルホン化剤)とを反応させ、直接アルコール形燃料電池膜を得る方法。

【0032】芳香族高分子化合物に硫酸、リン酸、タンゲスト磷酸などに代表されるプロトン伝導性物質を混合してなる直接アルコール形燃料電池膜は、下記(4)～(5)の方法によって製造することが可能である。

【0033】(4) 任意の方法で芳香族高分子化合物か

19

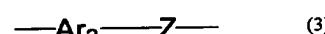
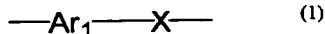
らなるフィルムを製造し、液状のプロトン伝導性物質と接触させ、膜中にプロトン伝導性物質を保持させて、直接アルコール形燃料電池膜。

【0034】(5) 任意の芳香族高分子化合物とプロトン伝導性物質の均一混合溶液を調製し、支持体上に流延塗布して、不要な溶媒を除去し、直接アルコール形燃料電池膜を得る方法。本発明においては、プロトン伝導性置換基とプロトン伝導性物質を併用して使用しても良い。

【0035】本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、
下記一般式(1)～(7)の群から選択される少なくとも
も1種の繰り返し単位からなる芳香族高分子化合物、さ
らに必要に応じて添加された可塑剤からなるフィルム
と、スルホン化剤とを接触させることによって得られる
ことが好ましい。

【0036】

【化13】



10

【式中、 Ar_1 ～ Ar_4 は、それぞれ同一または異なる式

(8)～(17)：

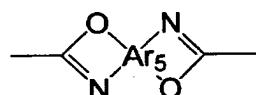
【0037】

【化14】

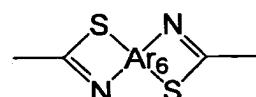
20

30

(5)

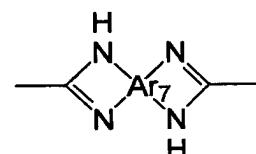


(6)

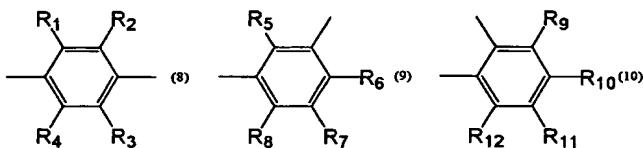


40

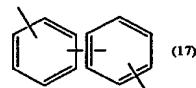
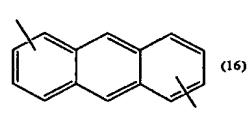
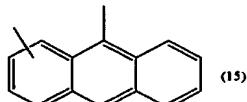
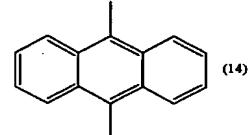
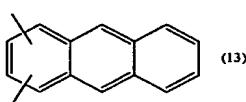
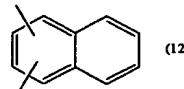
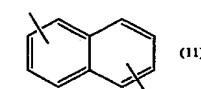
(7)



21



22



で表される2価の芳香族単位である。A_{r5}～A_{r7}は、同一または異なる4価の芳香族単位である。X, Y, Zは、それぞれ同一または異なり、-O-, -CO-, -CONH-, -COO-, -S-, -SO-, SO₂-の群から選択される2価の有機基である。R₁～R₁₂は、それぞれ同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基またはフェニル基である。]さらに、スルホン化剤を溶媒存在下で接触させることが好ましい。

【0038】このような製造方法によって、例えばスルホン酸基などのプロトン伝導性置換基を有する芳香族高分子化合物を得てから、膜上に加工する方法と比較して、種々の回収・洗浄・乾燥工程が簡略化でき、工業的に有用である。

【0039】本発明で使用可能なスルホン化剤としては、芳香族系炭化水素化合物の公知のスルホン化剤が使用可能である。スルホン酸基の導入のし易さなどを考慮すると、特に、クロロスルホン酸、三酸化硫黄-トリエチルフォスフェート、濃硫酸、発煙硫酸、トリメチルシリルクロロサルフェートからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。特に本発明においては、スルホン酸基の導入のし易さから、クロロスルホン酸を使用することが好ましい。

【0040】本発明において、芳香族高分子化合物からなるフィルムの内部まで均一にスルホン酸基を導入すること、および、スルホン化剤との直接的な接触や過度のスルホン酸基の導入による膜特性の劣化（機械的強度の低下など）を抑制するため、スルホン化剤を溶媒存在下

で接触させることが好ましい。本発明で使用可能な溶媒としては、実施的にスルホン化剤と反応しないものであって、芳香族高分子化合物からなるフィルムを劣化させないものであれば使用可能である。特にフィルム内部まで均一にスルホン酸基を導入することを考慮すると、溶媒単独あるいはスルホン化剤と溶媒の混合系で、前記高分子フィルムを膨潤させ易いものが好ましい。このような溶媒としては、例えば、n-ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルムなどが挙げられる。本発明において、特に1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルムから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0041】本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、γ線、電子線、イオンビームからなる群より選択される

少なくとも1種の放射線を照射することが好ましい。放射線を照射し、膜を改質することによって、燃料電池用膜のプロトン伝導度は向上する。特に、放射線量、材料への透過性、照射時間（工業的な連続照射）、などの点から、電子線であることが好ましい。

【0042】放射線の照射雰囲気は、空気中、無酸素雰囲気、真空雰囲気のいずれの場合も選択可能である。放射線照射により膜材料の劣化が生じない雰囲気を適宜選択すればよい。また、放射線照射による膜改質を効率的に実施するため、照射雰囲気や膜を加熱してもよい。この際も、膜材料の劣化が生じない条件を適宜設定すればよい。

【0043】放射線の加速電圧は、0.01～5.0M eVであることが好ましい。加速電圧が低いと、材料への放射線の透過度が低くなり、材料内部まで均質な膜を得るのが困難になる。また、必要な照射線量を確保するのに長時間の照射が必要となり、生産性が著しく低下する恐れがある。この範囲よりも大きい場合は、装置が必要以上に大きくなったり、材料劣化を促進する恐れがある。

【0044】放射線の照射線量は10～1000kGyであることが好ましい。この範囲よりも照射線量が少ない場合は、充分な照射効果が発現しない恐れがある。

【0045】本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、室温でのプロトン伝導度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。この範囲よりも小さい場合には、プロトンの移動に対する膜抵抗が大きくなり、充分な発電特性を発現しにくくなる傾向を生ずる。

【0046】本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、実用的な機械的強度や燃料・酸化剤の遮断性を有する範囲で、薄い程良い。イオン交換容量やプロトン伝導度が同等であれば、厚みが薄くなるほど、膜抵抗が低くなるため、概ね $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらには $20 \sim 150 \mu\text{m}$ の厚さであることが好ましい。

【0047】本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、プロトン伝導性、化学的・熱的安定性、機械的特性を備えており、特に直接メタノール形燃料電池に代表される直接アルコール形燃料電池用のプロトン伝導性高分子膜として好適に使用される。実際に、使用する場合には、ナフィオンに代表されるパーカルオロカーボンスルホン酸膜で適用されている公知の方法で、触媒や電極を膜上に接合し、これらと燃料および酸化剤の供給路、集電体から直接アルコール形燃料電池セルが構成することができる。また、必要な出力を得るために、セルを複数枚配置して、スタックを構成し、使用することもできる。

【0048】以下、直接アルコール形燃料電池について、一例として、図面を引用して説明する。

【0049】図1は、本発明の直接アルコール形燃料電池膜を使用した直接アルコール形燃料電池の要部断面図である。これは、本発明の直接アルコール形燃料電池膜

（1）と、（1）の膜の両側には触媒担持電極（2）が接合され、膜-電極接合体が構成される。この膜-電極接合体は、燃料（アルコール）充填部（4）や供給部

（4）を有する燃料（アルコール）タンク（3）の両側に必要数が平面状に配置される。さらにその外側には、酸化剤流路（6）が形成された支持体（5）が配置され、これらに狭持されることによって、直接アルコール形燃料電池のセル、スタックが構成される。

【0050】上記一例以外にも、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、特開2001-313046号公報、特開2001-313047号公報、特開2001-93551号公報、特開2001-93558号公報、特開2001-93561号公報、特開2001-102069号公報、特開2001-102070号公報、特開2001-283888号公報、特開2000-268835号公報、特開2000-268836号公報、特開2001-283892号公報、などで公知になっている直接メタノール形燃料電池に代表される直接アルコール形燃料電池の膜材料として、使用可能である。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更実施可能である。

【0052】（イオン交換容量の測定方法）試験体を塩化ナトリウム飽和水溶液に浸漬し、ウォーターバス中で 60°C 、3時間反応させる。室温まで冷却した後、サンプルをイオン交換水で充分に洗浄し、フェノールフタレイン溶液を指示薬として、 0.01N の水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、イオン交換容量を算出した。

【0053】（プロトン伝導度）イオン交換水中に保管した試験体（ $10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ ）を取り出し、試験体表面の水をろ紙で拭き取る。電極間距離 3 mm で白金電極間に試験体を装着し、2極非密閉系のテフロン（登録商標）製のセルに設置した後、室温下で電圧 0.2 V の条件で、交流インピーダンス法（周波数： $42\text{ Hz} \sim 5\text{ MHz}$ ）により、試験体の膜抵抗を測定し、プロトン伝導度を算出した。

【0054】（耐加水分解性試験） 100 mL のビーカー中でイオン交換水を煮沸させ、試験体を浸漬させる。0.5時間経過後の膜状態を目視観察するとともに、イオン交換容量、プロトン伝導度を測定し、耐加水分解性を評価した。

【0055】（メタノール透過度測定）JIS K 7126に準じた方法で、GTRテック（株）製GTR-VOCを使用して、試験体のメタノール透過量（ 25°C ）を測定し、メタノール透過係数を算出した。

【0056】（メタノールに対する溶解度）室温（約 25°C ）の雰囲気下で、スクリュー管に所定試料を秤量

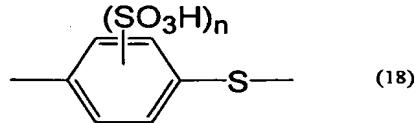
し、試料濃度が0.01重量%になるようにメタノールを投入し、スターラーで攪拌した。溶解度は目視観察により判断した。

【0057】(引張強度および破断伸びの測定) JIS K 7127に準じた方法で、所定試料の引張強度および破断伸びを測定した。

【0058】(実施例1)下記の方法に従って、式(18)で表される構成成分を有するスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜からなる直接アルコール形燃料電池膜を調製した。

【0059】

【化15】



【式中、nは1～4の整数】

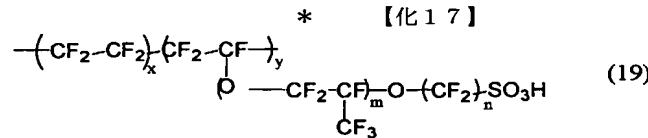
ポリフェニレンサルファイドフィルム(商品名:トレリナ、東レ株式会社製、膜厚:50μm)を使用した。

【0060】900mLのマヨネーズ瓶に、ジクロロメタン966g、クロロスルホン酸4.83gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。これにポリフェニレンサルファイドフィルム2.24g秤量し、浸漬接触させて、室温で20時間放置した(クロロスルホン酸量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して2当量)。室温で20時間放置後、フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0061】このフィルムを23℃に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%、50%の調温下で、それぞれ30分間放置して乾燥し、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜からなる直接アルコール形燃料電池膜を得た。特性の評価結果を表1～5に示した。

【0062】(実施例2)下記の方法に従って、式(18)で表される構成成分を有するスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜からなる直接アルコール形燃料電池膜を調製した。

【0063】

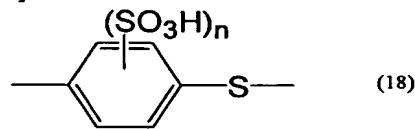


【式中、m>=1、n=2、x=5～13.5、y=1000】

特性の評価結果を表1、2、4に示した。

【0070】(比較例2)下記の方法に従って、式(2

*【化16】



【式中、nは1～4の整数】

実施例1のポリフェニレンサルファイドフィルムの代わりに、下記方法で得られたポリフェニレンサルファイドを主成分とする芳香族高分子化合物からなるフィルムを使用した以外は、実施例1と同様にした。特性の評価結果を表1～5に示した。

【0064】芳香族高分子化合物からなるポリフェニレンサルファイド(商品名:FZ-2200-A5、大日本インキ化学工業株式会社製、以下PPSと表記)を使用した。また、可塑剤として、トリクロロジルフオロスフェート(商品名:TCP、大八化学工業株式会社製、TCPと表記)を使用した。

【0065】PPS100重量部に対し、TCP2重量部を添加し、スクリュー温度290℃の二軸押し出し機で溶融混合し、PPSとTCPの混合物のペレットを作製した。さらに、このペレットをスクリュー温度290℃、Tダイ温度320℃の条件で溶融押し出しによる厚さ50μmのPPSを主成分とするフィルムを得た。

【0066】(実施例3)実施例1で得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜に、加速電圧4.6MeV、照射線量500kGyの電子線を照射して直接アルコール形燃料電池膜を調製した以外は、実施例1と同様にした。特性の評価結果を表1、5に示した。

【0067】(実施例4)実施例2で得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜に、加速電圧4.6MeV、照射線量500kGyの電子線を照射して直接アルコール形燃料電池膜を調製した以外は、実施例1と同様にした。特性の評価結果を表1、5に示した。

【0068】(比較例1)直接アルコール形燃料電池膜として、式(19)で表される構成成分からなるナフイオン115(デュポン製)を使用した。

【0069】

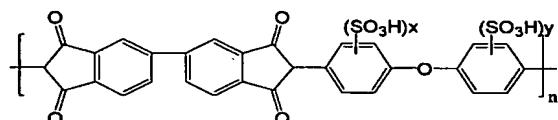
【化17】

0)で表される構成成分を有するスルホン化ポリイミド膜からなる直接アルコール形燃料電池膜を調製した。

【0071】

【化18】

27



28

(20)

[式中、x, yは0~4の整数、nは1以上の整数]

特性の評価結果を表1、2に示した。0.5Lのセパラブルフラスコに4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを15.02g(0.075mol)、N-メチル-2-ピロリドンを148.28gとり、窒素気流下で室温で0.5時間攪拌した。次に、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を22.05g(0.075mol)を一気に加え、窒素気流下において、室温で1時間攪拌した後、80°Cでさらに1時間攪拌した。得られた粘調な液をフロートガラス上に300μmの厚みで塗布し、減圧下で、50°C、100°C、150°C、200°Cの温度でそれぞれ0.5時間溶媒を除去し、40μmのポリイミドフィルムを得た。

【0072】900mLのマヨネーズ瓶に、ジクロロメタン720g、クロロスルホン酸3.60gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。これに上記ポリイミドフィルムを1.77g秤量し、浸漬接触させて、室温で20時間放置した(クロロスルホン酸量は、ポリイミドフィルムのジアミン成分に由来する芳香族単位に対して4当量)。

【0073】室温で20時間放置後、フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

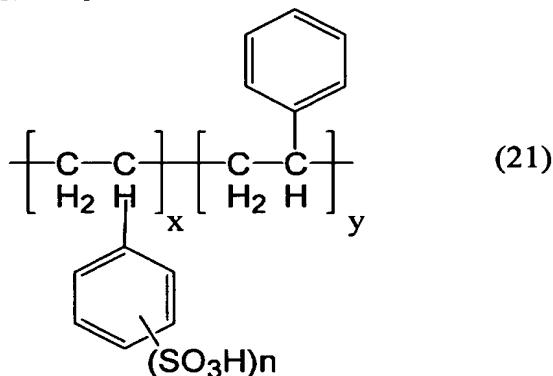
【0074】このフィルムを23°Cに調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%、50%の調湿下で、それぞれ30分間放置して乾燥し、スルホン化ポリイミド膜を得た。

【0075】(比較例3)下記の方法に従って、式(2-1)で表される構成成分を有するスルホン化ポリスチレン膜からなる直接アルコール形燃料電池膜を調製した。

【0076】

*【化19】

10



特性の評価結果を表1、2、5に示した。900mLの20マヨネーズ瓶に、ジクロロメタン792g、クロロスルホン酸3.93gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。これに出光石油化学(株)製シンジオタクチックポリスチレンフィルム(商品名:ザレック、膜厚:50μm)3.51g秤量し、浸漬接触させて、室温で20時間放置した(クロロスルホン酸量は、シンジオタクチックポリスチレンの芳香族単位に対して1当量)。

【0077】室温で20時間放置後、フィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0078】このフィルムを23°Cに調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%、50%の調湿下で、それぞれ30分間放置して乾燥し、スルホン化ポリスチレン膜からなる直接アルコール形燃料電池膜を得た。

【0079】

*【表1】

表1 直接メタノール形燃料電池用膜のイオン交換容量・プロトン伝導度

	膜性状	イオン交換容量 (ミリ当量/g)	プロトン伝導度 (S/cm)
実施例1	正常	1.54	7.7×10 ⁻²
実施例2	正常	1.46	6.5×10 ⁻²
実施例3	正常	1.60	8.2×10 ⁻²
実施例4	正常	1.48	1.3×10 ⁻¹
比較例1	正常	0.94	7.1×10 ⁻²
比較例2	正常	1.51	3.8×10 ⁻³
比較例3	不均一	4.45	1.1×10 ⁻¹

【0080】

【表2】

表2 直接メタノール形燃料電池用膜の耐加水分解性

		膜状態	イオン 交換容量 (ミリ当量/g)	プロトン伝導度 (S/cm)
実施例1	試験前	正常	1.54	7.7×10^{-2}
	試験後	正常	1.53	7.7×10^{-2}
実施例2	試験前	正常	1.46	6.5×10^{-2}
	試験後	正常	1.47	6.7×10^{-2}
比較例1	試験前	正常	0.94	7.1×10^{-2}
	試験後	正常	0.93	7.0×10^{-2}
比較例2	試験前	正常	1.51	3.8×10^{-3}
	試験後	破壊・ 小片化	測定不可	測定不可
比較例3	試験前	正常	4.45	1.1×10^{-1}
	試験後	破壊・ 小片化	測定不可	測定不可

【0081】

【表3】

表3 直接メタノール形燃料電池用膜の機械的特性

	破断強度 (MPa)	破断伸び (平均値) (%)	破断伸び (最大値) (%)
実施例1	5.1	9	12
実施例2	3.8	12	20

*【0082】

【表4】

20

表4 直接メタノール形燃料電池用膜のメタノール透過係数

	メタノール透過係数 (kmol·m/(m ² ·s·kPa))
実施例1	3.0×10^{-12}
実施例2	3.2×10^{-12}
比較例1	3.2×10^{-11}

【0083】

表5 直接アルコール形燃料電池用膜のメタノール溶解度

(25°C, 0.01重量%)

	メタノール溶解度
実施例1	不溶
実施例2	不溶
実施例3	不溶
実施例4	不溶
比較例3	可溶

表1の実施例1～4と比較例1の比較から、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、 10^{-2} S/cm以上のプロトン伝導度を示すとともに、燃料電池用膜として有用とされる比較例1のナフィオン115と同等のプロトン伝導度を示した。また、実施例1～4と比較例2の比較から、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は優れたプロトン伝導度を示した。さらに、実施例1～4と比較例3の比較から、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、均一で正常な膜であるのに対し、比較例の膜は不均一であることが明らかとなった。従って、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、有用であることが示された。

【0084】表1の実施例1、2と実施例3、4の比較

40

から、電子線を照射することにより、プロトン伝導度が向上することが明らかとなり、本発明の有効性が示された。

【0085】表2の実施例1、2と比較例2、3の比較から、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、耐加水分解性試験を実施後も膜の破壊は生じず、イオン交換容量やプロトン伝導度の低下も見られなかった。従って、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、有用であることが示された。

【0086】表3の実施例1と2の比較から、可塑剤を添加することによって、破断伸びが改善されることが明らかとなり、本発明の有効性が示された。

50

【0087】表4の実施例1、2と比較例1の比較か

ら、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、従来の燃料電池膜と比較して、約1オーダー低いメタノール透過係数を示した。従って、本発明の直接アルコール形燃料電池膜は、優れたメタノール遮断性を有することが明らかとなり、直接アルコール形燃料電池膜として有用であることが示された。

【0088】表5の実施例1～4と比較例3の比較から、本発明の直接アルコール形燃料電池用膜の室温におけるメタノール溶解度は、0.01重量未満であり、実質的に不溶であることが明らかとなり、本発明の有効性が示された。

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、プロトン伝導性置換基が導入された芳香族高分子化合物及び／又は、プロトン

伝導性物質が混合された芳香族高分子化合物、から得られる直接アルコール形燃料電池膜は、プロトン伝導度に代表される燃料電池用膜として必要な特性に加えて、優れた耐加水分解性や、メタノール遮断性を有し、直接アルコール形燃料電池膜として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】直接アルコール形燃料電池の要部断面図

【符号の説明】

10 1 : 直接アルコール形燃料電池膜
 2 : 電極
 3 : 燃料 (アルコールタンク)
 4 : 燃料 (アルコール) 充填部
 5 : 酸化剤流路形成支持体
 6 : 酸化剤流路

【図1】

